# 环境友好型自愈合涂层的防腐性能研究

刘成宝[1] 宋祖伟[1] 任俊锋[1] 钱备[1]

1. 青岛农业大学化学与药学院 青岛 266109

**摘要：**采用层层自组装技术将天然聚电解质壳聚糖、海藻酸钠和环保型缓蚀剂聚天冬氨酸交替沉积在纳米二氧化硅表面，成功制备出智能纳米容器，将智能纳米容器分散到环氧涂层中构建仿生自愈合涂层。通过扫描电子显微镜（SEM）和傅立叶转换红外线光谱仪（FTIR）对智能纳米容器进行了表征，利用电化学阻抗技术研究了涂层/Q235 钢体系在 3.5% NaCl 中的腐蚀行为。结果表明，自愈合涂层的防腐性能较普通环氧涂层显著提高，且涂层受损后能够自愈合。

**关键词：**涂层；自愈合；防腐性能；纳米容器；缓蚀剂

---

**基金项目：**山东省自然科学基金培养基金项目(ZR2014DP003)，青岛农业大学高层次人才科研基金项目(663-1115017)资助

**作者简介：**刘成宝，男，1994 年生

**通讯作者：**钱备，E-mail：bqian@qau.edu.cn，研究方向为海洋腐蚀与防护

# Anticorrosion Performance of Environmental Friendly Self-healing Coatings

LIU Chengbao[1], SONG Zuwei[1], REN Junfeng[1], QIAN Bei[1]

*1. College of Chemistry and Pharmaceutical Sciences, Qingdao Agricultural University, Qingdao 266109, China*

**Abstract:** Coatings will become invalid during long-term process, which cause localized corrosion reaction in cracks of the coating. Coatings with the ability of self-healing has great and potential application prospect. Layer by layer (LbL) self-assembly technology has been used to prepare nanocontainers, which using $SiO_2$ as a core and chitosan, alginate polyelectrolyte as shell trapping polyaspartic acid inhibitor between the layers. Bionic self-healing epoxy coatings based on nanocontainers were also prepared. Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) and scanning electron microscope (SEM) were used to characterize the nanocontainers. In addition, the electrochemical behavior of coating/Q235 steel in 3.5% NaCl solution was investigated by electrochemical impendence spectroscopy (EIS). The corrosion resistance of self-healing epoxy coatings is better than that of blank coatings, which have the ability of self-healing after damaging.

**Keywords:** coating; self-healing; anticorrosion performance; nanocontainers; inhibitor

## 1 前言

据统计，金属材料腐蚀所造成的经济损失约占我国国民生产总值的 4%～5%[1]，在欧美等发达国家，因腐蚀生锈造成损失的钢铁大约占年产量的 20%[2]。涂层是金属防护的重要手段之一，其作用原理是在金属表面形成致密的保护层，从而避免腐蚀介质与金属基体接触。涂层在长期的使用过程中会遭受破损产生微裂纹而提前失效，引发金属基体的局部腐蚀。因此，研究具有自我修复/愈合功能的防腐涂层显得尤为重要。

目前，制备自愈合涂层的两种常用方法是在涂层体系中添加愈合剂或缓蚀剂。通常情况下，愈合剂所需封装量大，封装愈合剂常用到粒径较大的微胶囊。而微量的缓蚀剂就可以与环氧树脂反应并生成保护膜，封装缓蚀剂的容器尺寸较小，可在涂层中均匀分散。陈立庄等[3]利用红外光谱技术和电化学方法研究了 1,4-丁炔二醇缓蚀剂在环氧涂料中的缓蚀作用，结果表明缓蚀剂的加入可明显改善涂层的耐腐蚀性能。Kartsonaki 等[4]将封存羟基喹啉缓蚀剂的纳米容器应用于环氧涂层中，研究表明环氧涂层的耐腐蚀性能显著提高。Eunjoo 等[5]利用微胶囊封装苯三唑类缓蚀剂并应用在环氧涂层中，通过盐雾试验表明在相同时间内加入微胶囊的涂层腐蚀程度较轻，耐腐蚀性能较强。

层层自组装技术可以通过聚电解质表面的电性差异实现不同物质之间的结合[6]。这一概念最早由 Iler[7]提出，通过交替沉积带正电和负电的胶体粒子以制备多层膜。该技术操作简单，无需特定设备，所制备的容器可控制在纳米尺度；利用层层自组装技术制备的纳米容器可封装大量缓蚀剂；同时，聚电解质与环氧树脂相容性较好，有利于纳米容器在涂层中的分散。此外，纳米容器能感知温度、压力、pH 值及涂层局部变化并释放缓释剂，在缺陷处重新成膜。Shchukin[8]首次将层层自组装技术应用于自愈合防腐涂层。Daria 等[9]研究了基于 pH 响应的自愈合防腐涂层对铝合金的防护性能。Sukhishvili 等[10]利用层层自组装技术交替沉积聚电解质制备出高分子膜，研究了高分子膜对 pH、离子强度、光变化的响应。Fan 等[11]将氧化石墨烯作为缓蚀剂，利用层层自组装技术制备出封装缓蚀剂的层层包覆材料进而获得自愈合涂层，研究了对镁合金的防腐性能。

目前关于层层自组装法制备纳米容器的研究大都采用合成高分子聚电解质如聚乙烯亚胺（PEI）、聚苯乙烯磺酸钠（PSS）等，Daria V[9]等人在铝合金表面交替沉积 PEI、PSS 等聚电解质获得自愈合涂层，研究了在 pH 值下自愈合涂层对铝合金的防腐蚀性能。使用天然高分子聚电解质的研究很少。本实验拟采用层层自组装技术将壳聚糖（CS）、海藻酸钠（AG）、缓蚀剂聚天冬氨酸（PASP）交替沉积在纳米二氧化硅表面制备智能纳米容器。其中，CS 具有生物相容、低毒等特性。CS 分子链上有大量的伯氨基，其水溶液显正电，通过层层自组装技术能与聚合阴离子相结合[12]。AG 是从海藻中提取的一种天然多糖类化合物，无臭无味，易溶于水，具有良好的增稠性、成膜性、稳定性、絮凝性和螯合性。由于 AG 的分子链上有大量的羧基，其水溶液显负电。PASP 是一种常用的环保型缓蚀剂。刘英华等[13]通过交流阻抗实验与电化学极化测试，研究了 PASP 在自来水中对碳钢的缓蚀作用。徐群杰等[14]采用电化学阻抗和极化曲线法研究了绿色缓蚀剂 PASP 在 200 mg/L NaCl 溶液中对铜的缓蚀性能和

吸附行为。钱备等[15]通过失重测试和电化学方法研究了 PASP 与碘离子对 Q235 碳钢的协同缓蚀作用，研究表明碘离子能有效促进 PASP 的缓释作用。

本文采用层层自组装法制备智能纳米容器，构建基于智能纳米容器的仿生自愈合涂层。采用红外光谱(FTIR)对纳米容器进行了表征，利用扫描电子显微镜(SEM) 观察了纳米容器的微观形貌，对比研究了自愈合涂层与普通环氧涂层/Q235 钢体系在 3.5 wt% NaCl 溶液中不同浸泡时间电化学阻抗谱的演化特性，建立了对应的等效电路模型并解析各等效元件参数，分析了自愈合涂层的防腐蚀性能。

## 2 实验方法

将 100 mL 5%(质量分数) 纳米 $SiO_2$ 与 25 mL 2 mg/mL CS 混合均匀后，超声分散，离心分离后用蒸馏水清洗，取沉积物，获得 $SiO_2$/CS。将上述沉积物与 75 mL 2 mg/mL AG 混合均匀后，超声分散，离心分离后用蒸馏水清洗，取沉积物，获得 $SiO_2$/CS/AG。将上述沉积物与 75 mL 3 mg/mL PASP 混合均匀后，超声分散，离心分离后用蒸馏水清洗，取沉积物，获得 $SiO_2$/CS/AG/PASP。重复第二步和第三步，最终获得 $SiO_2$/CS/AG/PASP/AG/PASP。将最终沉积物放入烘箱烘干，即获得智能纳米容器。图 1 为智能纳米容器的制备过程。

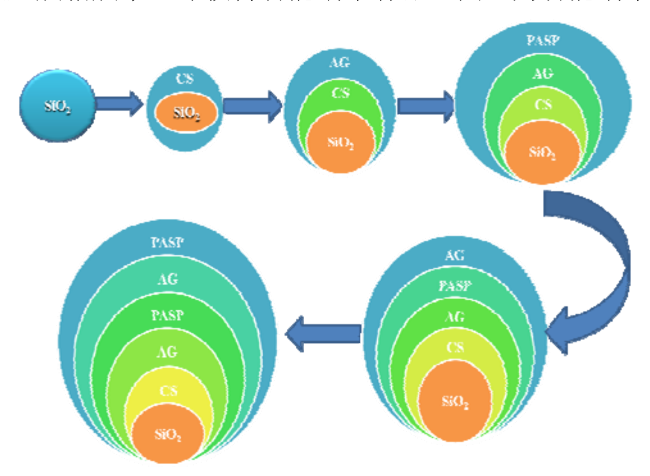



**图 1** 智能纳米容器的制备过程

**Fig.1** Preparation process of intelligent nanocontainers

实验所用树脂为环氧树脂 WSR6101（E-44），固化剂为聚酰胺，稀释剂为正丁醇和二甲苯的混合物，分散剂为 BYK-180。

Q235 碳钢作为金属基体，尺寸为 1cm×1cm×1cm。用焊锡将导线焊在碳钢上，除涂装面外，其余各面用环氧树脂封装。涂装面依次经 400 目、600 目水砂纸打磨，打磨后依次放在丙酮中超声除油，无水乙醇中超声清洗，之后用吹风机吹干待用。

将环氧树脂与固化剂按 2:1 的比例混合，加入稀释剂，添加一定量的智能纳米容器，分散剂（BYK-180），缓慢搅拌后超声分散，得到自愈合涂层。按相同比例将环氧树脂与固化剂混合，加入稀释剂，缓慢搅拌后超声分散，得到普通环氧涂层。

用线棒涂布器分别将自愈合涂层和普通环氧涂层涂在碳钢表面，常温固化 48h，用 EC770 型测厚仪测量涂层的厚度。5 次测量后取平均值作为涂层的最终厚度，为(60±5)μm。

本文采用瑞士万通（AUTOLAB PGSTAT302N）电化学工作站，工作电极为涂层/Q235钢电极，对电极为2cm×2cm的铂片电极，参比电极为饱和甘汞电极。腐蚀介质为3.5 % NaCl溶液。开路电位下正弦波扰动电位幅值为20mV，频率扫描范围为 $10^{-2}$～$10^{5}$Hz，实验数据采用ZSimpWin软件拟合解析结果。

# 3 结果与讨论

## 3.1 智能纳米容器的表征

### 3.1.1 红外谱图

图2是所制备的智能纳米容器的红外谱图。从图中可看出，在3450、1660、700 $cm^{-1}$ 处分别出现PASP分子中仲酰胺吸收峰，在1610、1430 $cm^{-1}$ 处出现PASP和AG分子中对应的羧酸根的伸缩振动吸收峰，在1100 $cm^{-1}$ 处出现CS分子中羟基的伸缩振动峰，1110 $cm^{-1}$ 对应AG和CS分子中醚键的振动吸收峰。红外光谱说明所制备的智能纳米容器通过层层自组装成功封装了PASP缓蚀剂。

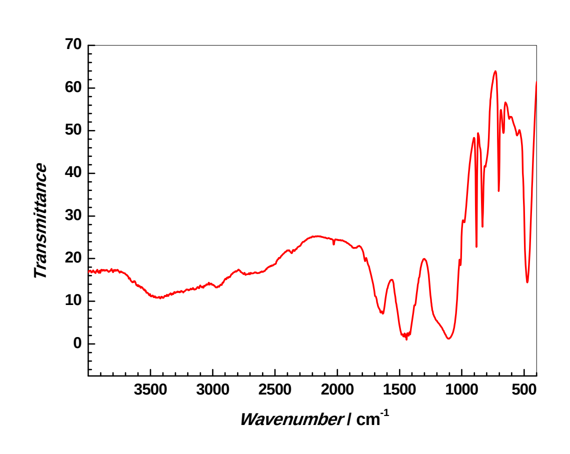
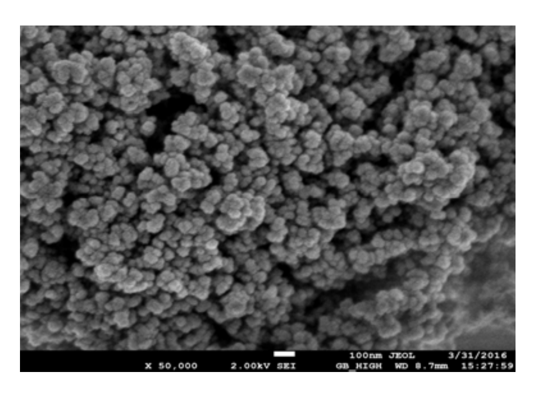



**图2** 智能纳米容器的红外谱图

**Fig.2** FTIR spectra of intelligent nanocontainers

### 3.1.2 智能纳米容器的微观形貌

图3是智能纳米容器SEM形貌，从图中可看出智能纳米容器为均匀的球状，直径约为50～70 nm，可有效提高其与环氧树脂的接触面积，均匀分散在环氧树脂中。



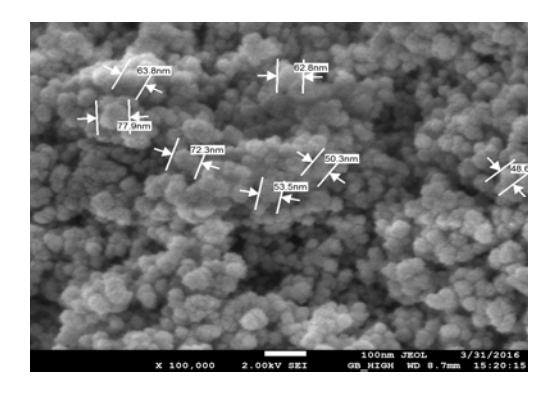




**图3** 智能纳米容器的SEM图

**Fig.3** SEM images of intelligent nanocontainers

### 3.2 自愈合涂层的防腐性能测试

$S_1$ 表示添加智能纳米容器而制得的自愈合涂层，$S_0$ 表示普通环氧涂层，分别在两类涂层上做相同的划痕。图 4 为 $S_1$ 和 $S_0$ 体系在 3.5 wt% NaCl 溶液中浸泡 1～5h 内的 EIS 谱。从图 4 可看出，此阶段两体系阻抗谱图差别不大，其 lg|$Z$| 对 lg$f$ 作图在很宽的范围内近似为一条斜线，对应溶液电阻的平台出现在高频区，低频区出现的平台则对应涂层电阻，相位角在中高频范围内接近-80°，说明此时 $S_1$ 和 $S_0$ 体系都是一个电阻值很大、电容值很小的隔绝层[16]，此时，阻抗谱所对应的物理模型则可由图 5 中的等效电路给出，其中，$R_s$ 为溶液电阻，$Q_c$ 代表涂层电容，$R_c$ 为涂层电阻，$Q_{dl}$ 代表碳钢电极表面与电解质溶液间的双电层电容，$R_{ct}$ 为碳钢腐蚀反应的电荷转移电阻，$n$ 为常相位角指数，表征弥散效应程度[17]。随着时间的延长，电解质溶液不断向涂层内部渗透，$Q_c$ 随浸泡时间而增大，$R_c$ 则不断减小，相位角曲线下降。

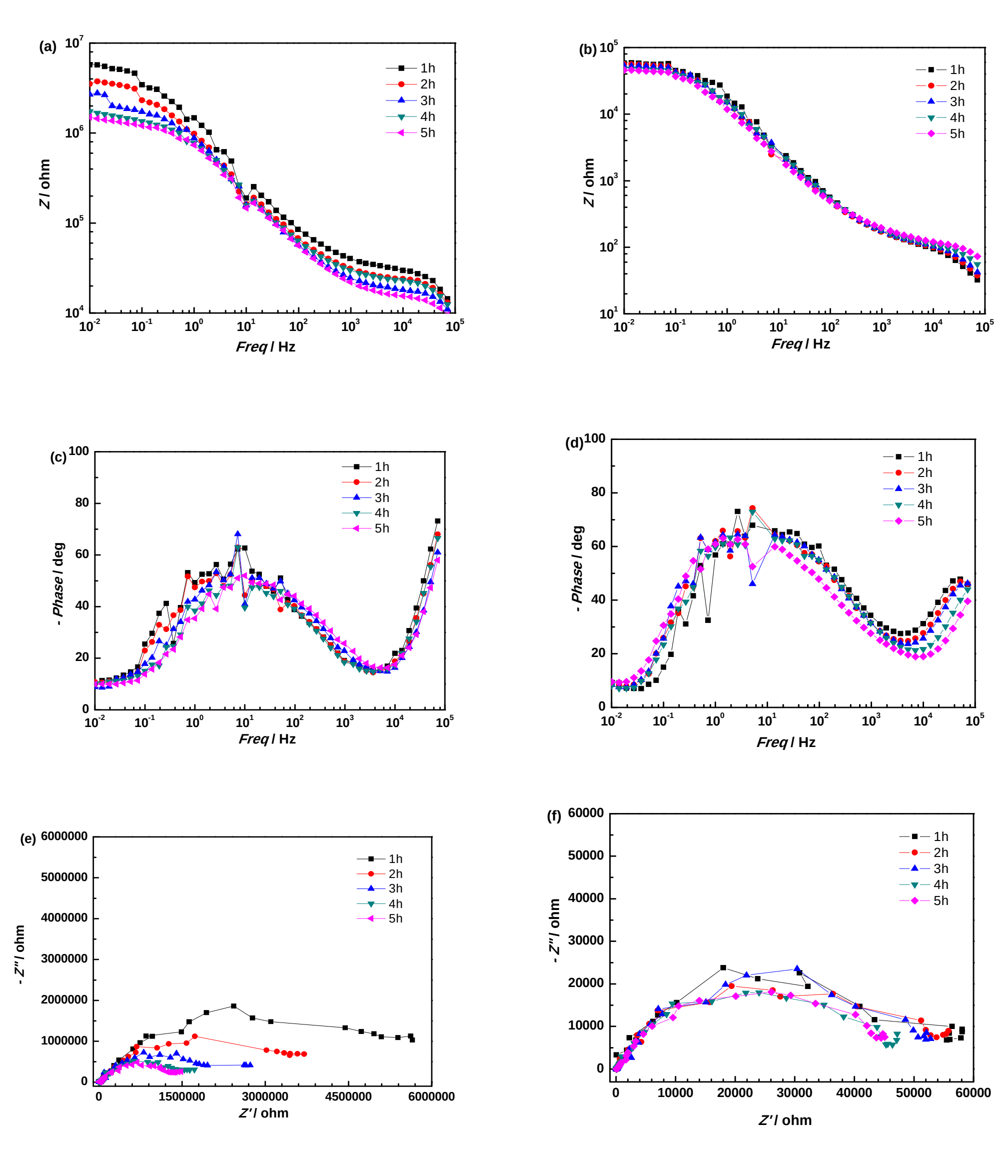



**图 4** $S_1$ 和 $S_0$ 体系浸泡 1～5h 涂层的阻抗谱

**Fig.4** Coating impedance spectrum of $S_1$ and $S_0$ systems soak one to five immersion hours. Bode plots of $S_1$ system (a)、(c); Bode plots of $S_0$ system (b)、(d). Nyquist plot of $S_1$ system (e); Nyquist plots of $S_0$ system (f).

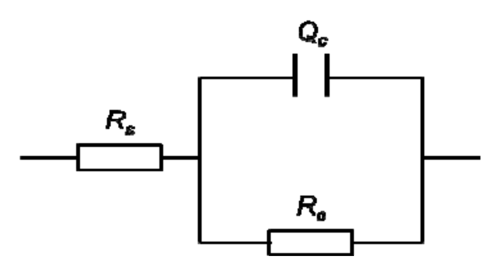
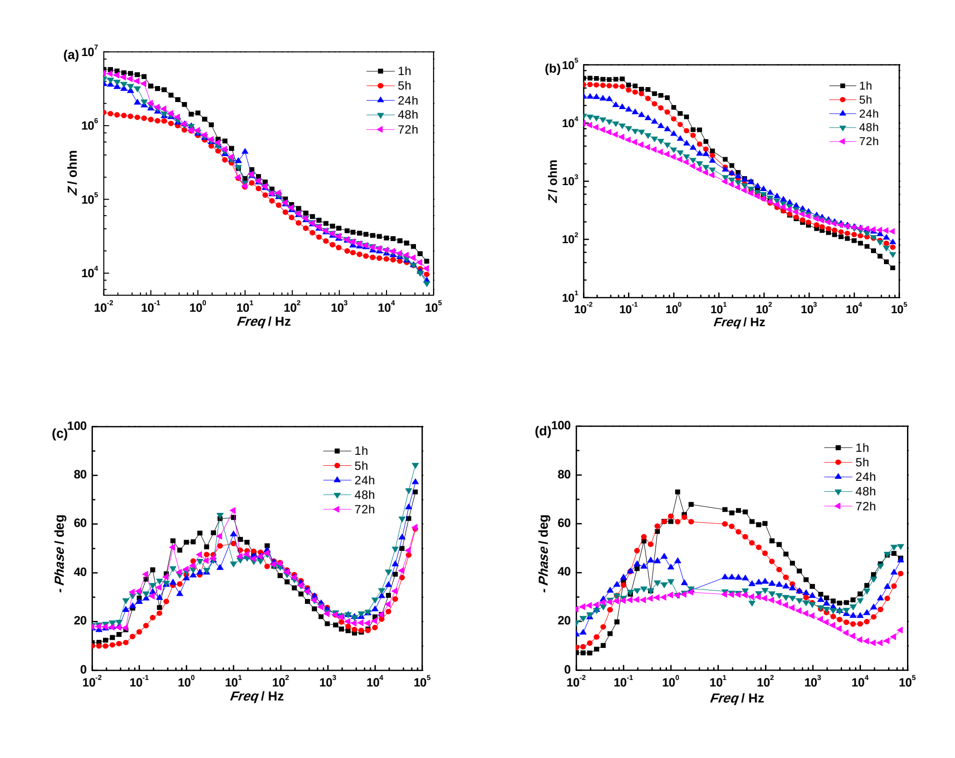



图 **5** 涂层/金属体系在 3.5% NaCl 溶液中浸泡 1～5h 内的等效电路图

**Fig.5** Equivalent circuits of metal/epoxy coating system under one to five immersion hours in 3.5 % NaCl solution.

随着浸泡时间的延长，电解质溶液会渗透到"涂层/基底"界面，在界面区建立腐蚀微电池，与高频端对应的时间常数来自于涂层电容 $Q_c$ 及涂层表面微孔电阻 $R_{po}$，与低频端对应的时间常数来自于界面起泡部分的双电层电容 $Q_{dl}$ 及基底金属腐蚀反应的极化电阻 $R_{ct}$[18]。对 $S_0$ 体系来说，从图 6 的（b）、（d）、（f）看出，lg|Z| 对 lg*f* 曲线向低频方向移动，相位角曲线逐渐下降，说明电解质溶液向涂层内部渗入导致涂层电容 $Q_c$ 值逐渐增大，涂层/碳钢体系电容随着腐蚀介质向涂层内部的渗透而逐渐增大，在 Nyquist 谱中出现 2 个半容抗弧，对应于 Bode 谱中的两个时间常数[19]。相应的等效电路在图 7(b)中给出。而对 $S_1$ 来说，由于智能纳米容器在涂层中均匀分散，且从图 6 中的（a），（c），（e）可看出自愈合涂层仅有一个容抗弧，且阻抗在一天之后是逐渐增大的，说明智能纳米容器可明显提高环氧涂层的防腐蚀性能，涂层具备自愈合功能。相应的等效电路在图 7（a）中给出。



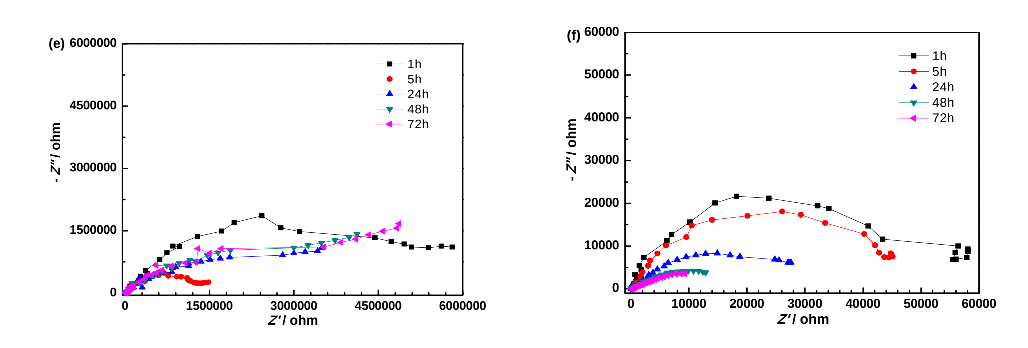



**图 6** $S_1$ 和 $S_0$ 体系浸泡 1～5h 涂层的阻抗谱

**Fig.6** Coating impedance spectrum of $S_1$ and $S_0$ systems soak one to five immersion hours. Bode plots of $S_1$ system (a)、(c); Bode plots of $S_0$ system (b)、(d). Nyquist plot of $S_1$ system (e); Nyquist plots of $S_0$ system (f).

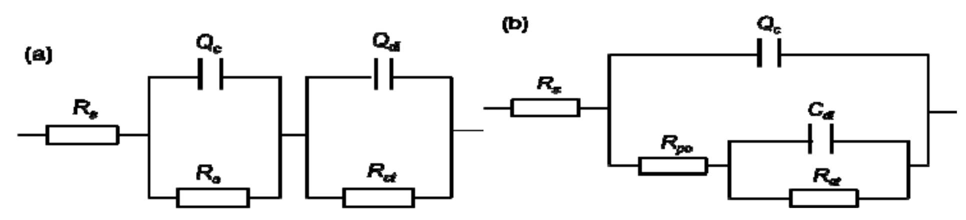



**图 7** 涂层/金属体系在 3.5 wt% NaCl 溶液中浸泡 1～3d 内的等效电路图

**Fig.7** Equivalent circuits of metal/epoxy coating system $S_1$(a) and $S_2$(b) under one to three immersion days in 3.5 wt% NaCl solution.

电解质溶液渗入有机涂层的难易程度即有机涂层的耐渗水性是与有机涂层防护性能密切相关的一个重要指标。在浸泡过程中由于大介电常数水分子的渗入，涂层电阻和涂层电容变化显著。

图 8 分别表示 $S_1$ 和 $S_0$ 体系根据等效电路采用 ZSmipWin 软件拟合得到涂层电阻 $R_c$ 随浸泡时间的变化。随着浸泡时间的延长，由于水分子的逐渐渗入，在 $S_0$ 体系中，$R_c$ 逐渐减小，说明涂层的耐蚀性能逐渐减弱，而在 $S_1$ 体系中，前期 $R_c$ 逐渐减小，24h 后逐渐增大，说明涂层发生了自愈合。

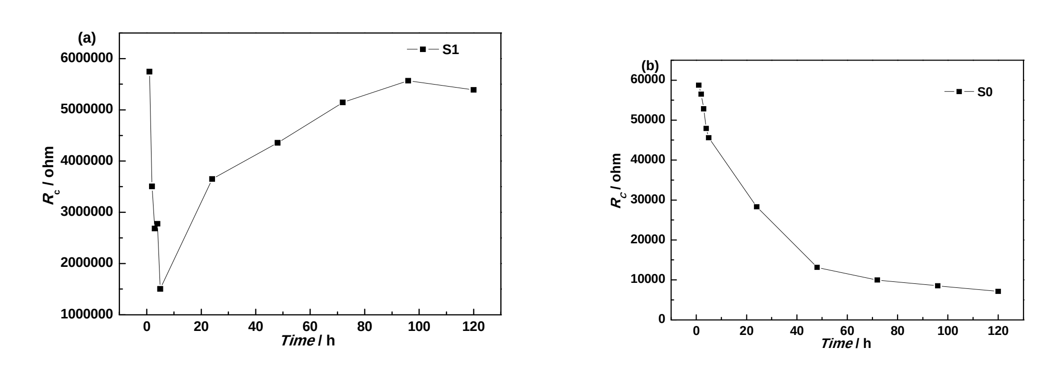



**图 8** $S_1$ 与 $S_0$ 两体系在 3.5% NaCl 溶液中涂层电阻随时间的变化

**Fig. 8** Evolution of coating resistance ($R_c$) with immersion time for different systerms of $S_0$ (b)and

$S_1$(a) in 3.5% NaCl solution

随着浸泡时间的延长，腐蚀介质渗透到涂层/碳钢的界面，引起碳钢的腐蚀，破坏涂层与碳钢的附着，产生起泡现象；由于 $R_c$ 逐渐减小，对碳钢的防护作用逐渐减弱，此时腐蚀速率的控制步骤由涂层电阻控制转化为电荷转移电阻所控制[20]。浸泡 1～3d，$S_0$ 的 $R_{ct}$ 由 40.42 kΩ·cm$^2$ 降低到 6.87 kΩ·cm$^2$，而 $S_1$ 的 $R_{ct}$ 由 3156 kΩ·cm$^2$ 上升到 5529 kΩ·cm$^2$。相同浸泡时间内 $S_1$ 体系的 $R_{ct}$ 不仅没有下降反而上升，同样说明 $S_1$ 体系涂层具备自愈合功能。

**表 1** $S_0$、$S_1$ 体系在 3.5 wt% NaCl 中浸泡不同时期的电化学参数

**Table 1 Impedance datas obtained by ZSimpWin simulation for $S_1$ and $S_2$ in 3.5 wt% NaCl**

| 体系 | $t$/h | $R_s$/(Ω·cm$^2$) | $Q_c$/( μF·cm$^{-2}$·Hz$^{(1-n_1)}$) | $n_1$ | $R_c$/(kΩ·cm$^2$) | $Q_{dl}$/( μF·cm$^{-2}$·Hz$^{(1-n_1)}$) | $n_2$ | $R_{ct}$/(kΩ·cm$^2$) |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $S_0$ | 1 | 83.84 | 13.04 | 0.75 | 56.72 | — | — | — |
| | 2 | 81.58 | 16.64 | 0.74 | 54.47 | — | — | — |
| | 3 | 82.51 | 16.88 | 0.73 | 50.80 | — | — | — |
| | 4 | 81.19 | 17.62 | 0.74 | 45.92 | — | — | — |
| | 5 | 81.59 | 20.77 | 0.72 | 43.56 | — | — | — |
| | 24 | 80.34 | 21.18 | 0.81 | 26.29 | 51.53 | 0.54 | 40.42 |
| | 48 | 81.55 | 22.32 | 0.71 | 11.14 | 109 | 0.46 | 22.5 |
| | 72 | 82.18 | 25.43 | 0.62 | 7.95 | 573 | 0.86 | 6.87 |
| $S_1$ | 1 | 80.12 | 0.19 | 0.67 | 5417 | — | — | — |
| | 2 | 84.23 | 0.28 | 0.65 | 3161 | — | — | — |
| | 3 | 82.12 | 0.30 | 0.65 | 2615 | — | — | — |
| | 4 | 80.43 | 0.32 | 0.63 | 1798 | — | — | — |
| | 5 | 81.32 | 0.34 | 0.63 | 1462 | — | — | — |
| | 24 | 81.45 | 0.58 | 0.64 | 15.93 | 0.404 | 0.57 | 3156 |
| | 48 | 82.23 | 0.72 | 0.65 | 18.89 | 0.901 | 0.58 | 4778 |
| | 72 | 84.52 | 0.91 | 0.62 | 18.04 | 1.737 | 0.59 | 5529 |

## 4 结论

(1) 通过层层自组装法成功制备出智能纳米容器，FTIR 的测试结果表明智能纳米容器成功封装 PASP 缓蚀剂；SEM 的测试结果表明纳米容器呈球形，直径约 70 nm。

(2) EIS 测试结果表明，$S_0$ 体系阻抗持续减小；$S_1$ 体系阻抗开始时减小，24h 后不断增大，说明 $S_1$ 体系涂层在破损后逐渐自修复，96h 后阻抗值基本恢复到初值，说明涂层发生了自愈合。

(3) 智能纳米容器可以有效抑制腐蚀介质在环氧涂层内部的扩散，能使涂层在破损后发生自

愈合，提高环氧涂层的电阻，从而增大腐蚀反应阻力，提高了环氧涂层在 3.5 % NaCl 溶液中的防护性能。

## 参考文献


[1] 秦国治,田志明. 防腐蚀技术及应用实例 [M]. 北京：化学工业出版社, 2005

[2] Frau A F, Pernites R B, Advincula R C. A Conjugated Polymer Network Approach to Anticorrosion Coatings: Poly(vinylcarbazole) Electrodeposition [J]. Ind. Eng.Chem.Res., 2010, 49(20): 9789

[3] 陈立庄,高延敏,张鑫等. 1,4-丁炔二醇缓蚀剂在环氧涂层中的缓蚀机理研究 [J]. 中国腐蚀与防护学报, 2006, 26(6): 332

[4] Kartsonakis I A, Athanasopoulou E, Snihirova D, et al. Multifunctional epoxy coatings combining a mixture of traps and inhibitor loaded nanocontainers for corrosion protection of AA2024-T3 [J]. Corros.Sci., 2014, 85(1): 147

[5] Koh E. Microencapsulation of the triazole derivative for self-healing anticorrosion coatings [J]. New J. Chem., 2014, 38(9): 4409

[6] Regine V K. Internal structure of polyelectrolyte multilayer assemblies [J]. Phys. Chem. Chem. Phys., 2006, 8(8): 5012

[7] Iler R K. Multilayers of colloidal particles [J]. J. Colloid & Interface Sci., 1966, 21(6): 569

[8] G. S D, Zheludkevich M, Yasakau K, et al. Layer-by-Layer Assembled Nanocontainers for Self-Healing Corrosion Protection [J]. Adv.Mater., 2006, 18(13): 1672

[9] Daria V, Andreeva, Dmitri, et al. Self-Healing Anticorrosion Coatings Based on pH-Sensitive Polyelectrolyte/Inhibitor Sandwichlike Nanostructures [J]. Adv. Mater., 2008, 20(14): 2789

[10] Sukhishvili S A. Responsive polymer films and capsules via layer-by-layer assembly [J]. Current Opinion Colloid Interface Sci., 2005, 10(1-2): 37

[11] Fan F, Zhou C, Xu W, et al. Layer-by-Layer assembly of a self-healing anticorrosion coating on magnesium alloys [J]. Acs Appl. Mater.Interfaces, 2015, 7: 27271

[12] Antunes J C, Pereira C L, Molinos M, et al. Layer-by-layer self-assembly of chitosan and poly(γ-glutamic acid) into polyelectrolyte complexes. [J]. Biomacromolecules, 2011, 12(12): 4183

[13] 刘英华,李春梅,谷宁. 环境友好缓蚀剂聚天冬氨酸在自来水中对碳钢的缓蚀性能研究 [J]. 四川环境, 2013, 32(4): 11

[14] 徐群杰,朱律均,曹为民等. 绿色缓蚀剂聚天冬氨酸对铜的缓蚀性能与吸附行为 [J]. 物理化学学报, 2008, 24(9): 1724

[15] Qian B, Wang J, Zheng M, et al. Synergistic effect of polyaspartic acid and iodide ion on corrosion inhibition of mild steel in $H_2SO_4$ [J]. Corros. Sci., 2013, 75(7): 184

[16] 曹楚南,张鉴清. 电化学阻抗谱导论 [M]. 北京：科学出版社, 2002

[17] Liu S, Zhao X R, Sun H Y, et al. The degradation of tetracycline in a photo-electro-Fenton system [J]. Chem. Eng. J., 2013, 23: 441
[18] 谢德明,童少平,曹江林. 应用电化学基础 [M]. 北京: 科学出版, 2013
[19] Liu S, Sun H, Sun L, et al. Effects of pH and $Cl^-$ concentration on corrosion behavior of the galvanized steel in simulated rust layer solution [J]. Corros.Sci., 2012, 65(12): 520
[20] 胡融刚,黄若双,杜荣归等. 氯离子侵蚀下钢筋在混凝土中腐蚀行为的EIS研究 [J]. 物理化学学报, 2003, 19(1): 46